

PCT/EP03/07544
10955

Rec'd PCT 10 JAN 2005

REC'D 23 JUL 2003

WIPO

PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

1. MI2002 A 001524



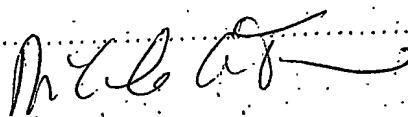
Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

20 GIU. 2003

roma, II

IL DIRIGENTE


Ing. DI CARLO

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA E DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGLIERIA

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA AL PUBBLICO

A. RICHIENDENTE (I)

1) Denominazione DE NORA ELETTRODI S.p.A.
Residenza MILANO2) Denominazione
Residenza

MODULO A

marca
da
bolloN.G.
SPcodice 13, 12, 16, 60, 15, 6codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIENDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome cod. fiscale denominazione studio di appartenenza via n. città cap (prov) C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario COME SOPRAvia DEI CANZI n. città MILANO cap 20134 (prov) MID. TITOLO classe proposta (sez/cl/scl) gruppo/sottogruppo CELLA CON ELETTRODO A LETTO IN ERUZIONE PER ELETRODEPOSIZIONE DI METALLIANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO SE ISTANZA: DATA / / N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

cognome nome

1) Douglas J; Robinson 3) Vladimir Jircny
2) Stacey A. MacDonald 4) Dario Oldani

F. PRIORITY

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOLGIMENTO RISERVE
1) <u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> / / </u>	<u> </u>	Data <u> / / </u> N° Protocollo <u> </u>
2) <u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u> / / </u>	<u> </u>	<u> / / </u>

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



10,33 Euro

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. ps.	PROV	n. pag.	24	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 1)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1'esemplare)
Doc. 2)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 3)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	designazione inventore
Doc. 4)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	documenti di priorità con traduzione in Italiano
Doc. 5)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	autorizzazione o atto di cessione
Doc. 6)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	nominativo completo del richiedente
Doc. 7)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	8) attestati di versamento, totale lire <u>291,80 Euro</u> obbligatorio

COMPILATO IL 10/07/2002

FIRMA DEL(I) RICHIENDENTE(I)

Federico de Nora, PresidenteCONTINUA SI/NO SIDEL PRESENTE ATTO SI RICHIENDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO codice 15VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2002A 001524 Reg. A.L'anno DUEMILAUNO DUE MILA DUE UNDICI, dei mese di LUGLIOIl(I) richiedente(I) sopraindicato(I) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, con data d. n. 01 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soparportato.I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE IL DEPOSITANTE Federico de Nora

L'UFFICIALE ROGANTE

MACORTONI

AGGIUNTA MODULO A

FOGLIO AGGIUNTIVO n.

di totali

MANDA N.

2002A 001524

REG. A

N.O.

A. RICHIEDENTE (I)

Denominazione	Residenza	codice
Dénomination	Residence	codice
Denominazione	Residenza	codice

E. INVENTORI DESIGNATI

	cognome nome	cognome nome
05	Francesco TODARO	
06	Leonello CARRETTIN	
07	Gian Nicola MARTELLI	
08	Davide SCOTTI	

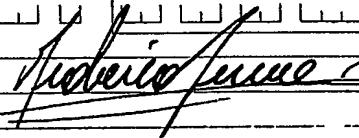
F. PRIORITÀ

azione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R

SCIOLIMENTO RISERVE	
Data	Nº Protocollo

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

Federico de Nora, Presidente



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 00152

REG. A

NUMERO BREVETTO

E1 07/2002

DATA DI DEPOSITO

DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

CELLA CON ELETTRODO A LETTO IN ERUZIONE PER ELETTRODEPOSIZIONE DI METALLI

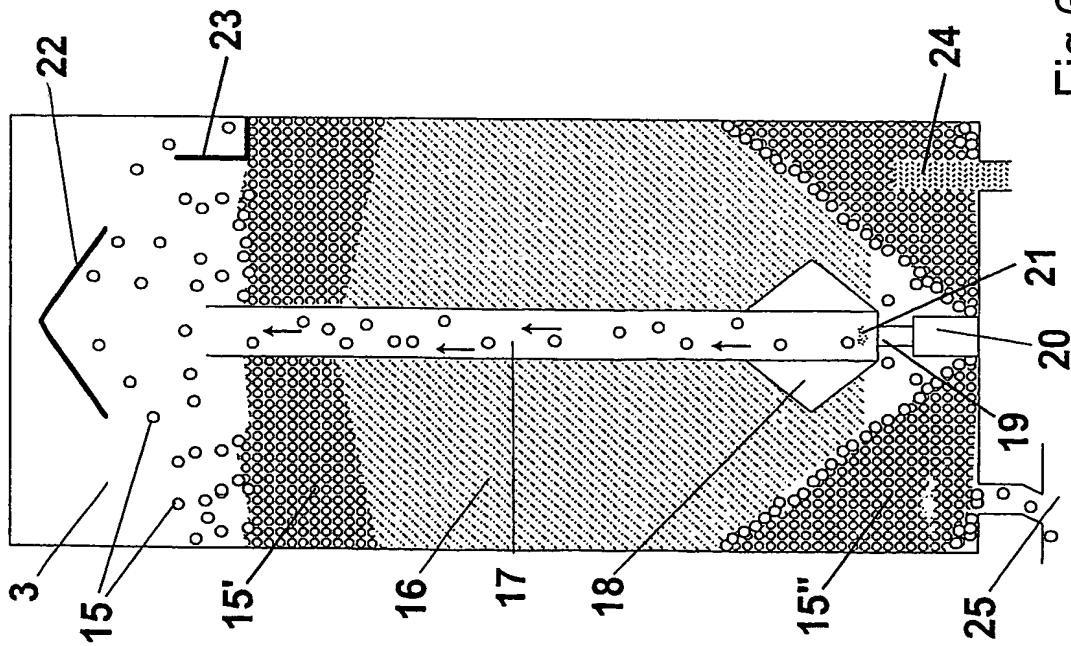
E. RIASSUNTO

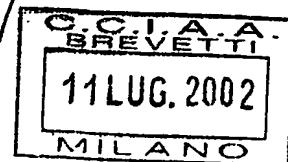
È descritta una cella di elettrodepositazione con catodo a letto eruttivo di sferette in accrescimento, separata da un diaframma semipermeabile ed atta ad essere impilata in un arrangiamento modulare.



M. DISEGNO

Fig.6





DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

a nome DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Il recupero di metalli da celle a letto mobile è noto nell'arte come una tecnologia molto attraente, seppure ancor lontana da una reale applicazione industriale. La deposizione di metalli in letto mobile è stata dapprima descritta come miglioramento del concetto più generale di deposizione di metallo in letto fluidizzato (come da brevetto US 4,141,808) da parte di Scott et al. nel brevetto US 4,272,333. Un letto di sferette metalliche è sospeso da un getto di elettrolita liquido fino a passare oltre il bordo superiore di un catodo metallico, traboccano in una camera delimitata da tale catodo e da un diaframma semipermeabile, che separa il letto in caduta dall'anodo. Il letto in caduta è perciò polarizzato catodicamente, e gli ioni metallici nell'elettrolita possono scaricarsi sulle sferette causandone l'accrescimento. Il metodo descritto permette di alimentare le sferette come piccoli nuclei e di scaricarle dalla cella una volta raggiunta la crescita richiesta, ma ha l'ovvio svantaggio di essere sostanzialmente una procedura in discontinuo. Per di più, la cella deve essere esercita come cella singola non avendo alcuna possibilità di essere impilata efficacemente in un arrangiamento modulare, e la sua capacità produttiva per unità di volume o di superficie di impianto è pertanto molto limitata.

Un significativo miglioramento di questo concetto è offerto dalla descrizione dei brevetti US 5,635,051 e 5,958,210, rivolti all'elettrodepositazione di zinco. In questo caso, il comparto catodico contiene un letto ad eruzione generato dal moto ascendente dell'elettrolita alimentato ad un tubo di erogazione, e suddiviso in due anelli nelle regioni di caduta, disposte ai due lati del tubo. I compatti anodico e catodico sono separati da una barriera permeabile agli ioni,



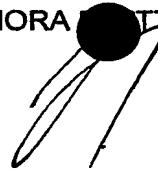
come una membrana a scambio ionico o simili. L'anolita ed il catolita sono perciò fisicamente separati e le sferette in accrescimento sono nuovamente escluse dal comparto anodico, ma il passaggio dal comparto anodico al catodico dello ione da depositare è consentito. La cella è in qualche modo migliore di quella descritta in US 4,272,333 in termini di capacità produttiva, essendo piuttosto piatta, e potendo persino prevedere la possibilità di un arrangiamento di tubi di erogazione in parallelo con i relativi anelli di sferette cadenti per incrementarne almeno una dimensione. Nondimeno, la deposizione ivi divulgata è ancora un tipico procedimento in discontinuo, nel quale occorre contrastare l'impoverimento in ioni metallici della camera con l'anolita mediante una delicata procedura di ripristino, per mantenere una certa stabilità delle condizioni di cella.

È un obiettivo della presente invenzione fornire una cella con letto ad eruzione per il recupero di metallo da soluzioni metalliche che superi le limitazioni dell'arte nota.

Sotto un aspetto differente, è un obiettivo della presente invenzione fornire un metodo per l'elettrodepositazione di un metallo da un elettrolita contenente ioni metallici che superi le limitazioni dell'arte nota.

Sotto un primo aspetto, l'invenzione consiste in un elemento di cella di elettrodepositazione con letto ad eruzione che può essere impilata in un arrangiamento di elementi equivalenti in modo modulare.

Secondo un altro aspetto, l'invenzione consiste in un elemento di cella di elettrodepositazione con letto ad eruzione che comprende un guscio catodico delimitato da un piatto catodico e provvisto di un tubo di erogazione capace di instaurare un letto eruttivo di sferette metalliche in accrescimento, un piatto



anodico provvisto di protuberanze per sostenere meccanicamente un anodo metallico e trasmettere la corrente elettrica allo stesso, ed un diaframma isolante semipermeabile che separa i comparti anodico e catodico permettendo il libero passaggio di elettrolita impedendo al contempo il passaggio di sferette metalliche.

Sotto ancora un ulteriore aspetto, l'invenzione consiste in un arrangiamento di elementi di cella di elettrodepositazione con letto ad eruzione impilati, ciascuno delimitato da un piatto anodico ed un piatto catodico, ciascun piatto anodico messo a contatto con il piatto catodico della cella adiacente, preferibilmente per mezzo di strisce di contatto.

Sotto ancora un ulteriore aspetto, l'invenzione consiste in un metodo per elettrodeporre metalli da soluzioni metalliche per crescita controllata di sferette metalliche eruttate, condotto in un arrangiamento di elementi di cella modulari dove l'elettrolita è lasciato circolare liberamente tra i comparti anodico e catodico fluendo attraverso un diaframma isolante semipermeabile.

Questi ed altri aspetti saranno evidenziati dalla seguente descrizione.

La fig. 1 è la vista posteriore del guscio catodico di una cella di elettrodepositazione con letto ad eruzione secondo una realizzazione preferita dell'invenzione.

Le figg. 2 e 3 sono rispettivamente la vista frontale e quella posteriore di un guscio anodico di una cella di elettrodepositazione con letto ad eruzione secondo una realizzazione preferita dell'invenzione.

La fig. 4 è la stessa vista anteriore del guscio anodico di fig. 2, che include inoltre un diaframma isolante a faccia completa secondo una realizzazione dell'invenzione.



La fig. 5 mostra i parametri geometrici di due tipi di tele che possono essere utilizzati in alternativa per la costruzione del diaframma di fig. 4.

La fig. 6 è una vista frontale del comparto catodico della cella, comprendente un tubo di erogazione che instaura un letto ad eruzione di sferette metalliche ai due lati dello stesso.

La fig. 7 è uno schizzo di un doppio ugello per alimentare il tubo di erogazione della cella secondo una realizzazione particolarmente preferita dell'invenzione.

La fig. 8 è un ingrandimento della regione superiore del tubo di erogazione mostrato in fig. 6, comprendente un deflettore per controllare l'altezza del letto ad eruzione ed un elemento del sistema di troppopieno, secondo una realizzazione preferita dell'invenzione.

La figura 9 è una sezione superiore della cella che mostra elementi isolanti per il tubo di erogazione ed il diaframma secondo una realizzazione preferita dell'invenzione.

La fig. 10 è uno schema della circolazione di elettrolita della cella dell'invenzione.

L'invenzione verrà descritta facendo riferimento agli annessi disegni esemplificativi, tuttavia non è da intendersi come limitata agli stessi.

La cella dell'invenzione è disegnata per agire di preferenza come elemento di un arrangiamento impilato di celle equivalenti, benché essa possa anche essere usata come cella singola per l'elettrodepositazione di metallo.

La cella dell'invenzione è adatta ad eseguire l'elettrodepositazione di molti differenti metalli, inclusi rame, stagno, manganese, zinco, nickel, cromo e cobalto ma non limitatamente agli stessi.

La cella dell'invenzione comprende un guscio catodico ed un guscio anodico,

ciascuno delimitato da un piatto metallico. Il piatto metallico anodico della cella è adatto ad essere accoppiato elettricamente in modo semplice al piatto catodico della cella adiacente dell'arrangiamento impilato; in una realizzazione preferita, questo accoppiamento elettrico è effettuato serrando assieme una molteplicità di singoli elementi di cella in una batteria, in modo che ciascun elemento di cella possa essere rimosso e/o sostituito in qualunque momento, ad esempio a scopo di manutenzione, rilasciando la pressione di serraggio ed estraendo lo stesso. Il guscio catodico è fatto preferibilmente di acciaio inossidabile, ma per molte applicazioni altri materiali sono adatti, quali il nickel ed il titanio. In una realizzazione preferita, il guscio catodico è fatto di un arrangiamento di barre rettangolari in acciaio inossidabile con un piatto catodico saldato contro. Facendo riferimento alla fig. 1, è mostrata la faccia posteriore di un guscio catodico (100) provvisto di fori per i bulloni (2) nella zona di flangia o più in generale nella parte periferica (1) in forma di cornice; un piatto catodico (3), preferibilmente dello stesso materiale della cornice periferica (1) è fissato alla stessa. In una realizzazione preferita, le barre che formano la cornice periferica (1) sono saldate reciprocamente agli angoli, ed il piatto catodico (3) è quindi saldato alla cornice periferica (1). Per l'esercizio in cella singola, può essere utile fornire il guscio catodico (100) di una porzione di finestra trasparente (non mostrata) per seguire il comportamento del letto ad eruzione. Questa può anche essere una caratteristica utile per le celle terminali di un arrangiamento di celle. L'accoppiamento del piatto catodico (3) con la cornice periferica (1) definisce una porzione incassata sull'altra faccia (frontale) del guscio catodico (100), le cui caratteristiche di dettaglio saranno discusse in seguito.

Il piatto anodico è preferibilmente fabbricato a partire da una lastra metallica; i metalli valvola sono normalmente impiegati allo scopo, per resistere alle condizioni aggressive dell'ambiente anodico, ed il titanio e le leghe di titanio sono particolarmente preferiti, anche per considerazioni di costo e lavorabilità. Come mostra la figura 2, la lastra anodica (4) che forma il corpo principale del guscio anodico (200) è anch'essa dotata di fori per i bulloni (2'), utilizzati in connessione con i fori dei bulloni (2) del guscio catodico (100) per serrare assieme i due gusci. Il guscio anodico (200) ha anch'esso una porzione incassata (5) generalmente corrispondente alla regione di caduta del letto ad eruzione dove avviene la deposizione di metallo sulle sferette in accrescimento, come sarà discussso più avanti in dettaglio. Un anodo (mostrato come spaccato (6)) è montato in corrispondenza della porzione incassata (5); la connessione dell'anodo (6) al piatto anodico ((9) in fig. 3) è effettuata attraverso protuberanze conduttrive (7). Giacché nei processi di elettrodepositazione di metallo la reazione anodica è per lo più l'evoluzione di ossigeno, l'anodo (6) sarà di preferenza provvisto di un rivestimento catalitico per l'evoluzione di ossigeno, come noto nella tecnica. L'anodo può essere ad esempio una struttura forata di titanio, come una lamiera forata o espansa o una maglia, provvista di un rivestimento di metalli nobili o di ossidi di metalli nobili.

Solo una protuberanza (7) è mostrata in figura 2, però è evidente ad un esperto del settore che una molteplicità di protuberanze (7) è di norma più utile. Almeno una delle protuberanze (7) deve essere elettricamente conduttriva per assicurare la continuità elettrica tra il piatto anodico e l'anodo (6), ma altri tipi di protuberanza possono agire semplicemente da spaziatori ed essere costruite di materiale non conduttivo come ad esempio materiali plastici. In figura 2, la

protuberanza conduttiva (7) è a forma di costola, secondo una realizzazione particolarmente preferita; è evidente ad un esperto del settore che altri tipi di geometria possono altresì adattarsi a tali protuberanze.

La configurazione preferita per il guscio anodico (200) sarà resa più chiara con lo schizzo della sua vista posteriore in figura 3. Come ivi mostrato, la lastra anodica (4) che forma il corpo principale del guscio anodico (200) è preferibilmente provvista di una cornice di rinforzo (8) che agisce anche da flangia, nella quale i fori per i bulloni (2') sono prolungati. In una realizzazione preferita, il piatto anodico (9) è saldato alla cornice di rinforzo (8); in seguito, le protuberanze conduttrive ((7) in figura 2) sono saldate alla faccia anteriore della lastra anodica (4). Nella realizzazione di fig. 3, è mostrata una striscia di contatto (10), fissata alla faccia posteriore del piatto anodico; è tuttavia evidente ad un esperto del settore che nella maggioranza dei casi, sarà utilizzata una molteplicità di strisce di contatto (10), a seconda delle dimensioni di cella e del flusso di corrente totale richiesto dal processo. Qui è mostrata la striscia di contatto (10) come fissata al piatto anodico (9), ma essa potrebbe anche essere fissata al piatto catodico (3) o ad entrambi, sebbene questa sia una realizzazione meno preferita. In una realizzazione preferita, le strisce di contatto (10) sono elementi bimetallici, con una faccia di titanio saldata al piatto anodico di titanio (9) ed una faccia di rame, nickel o argento che fornisce un contatto elettrico migliorato con il piatto catodico (3). In una realizzazione preferita, le protuberanze conduttrive (7), il piatto anodico (9), e la porzione di striscia di contatto (10) affacciata al piatto anodico (9) sono fatte dello stesso materiale, ad esempio titanio o una sua lega, e sono saldate assieme in un unico passaggio, per esempio con saldatura laser. Le strisce di contatto (10)



potrebbero essere vantaggiosamente interposte anche tra le protuberanze conduttrive (7) ed il piatto anodico (9).

I due gusci (100) e (200) sono dapprima imbullonati o in altro modo serrati assieme per formare un elemento singolo di cella, quindi gli elementi singoli di cella sono impilati in un arrangiamento in batteria ad una pressione sufficiente per cui le strisce di contatto (10) possano efficacemente trasmettere la corrente elettrica dal comparto anodico al piatto catodico (3) della cella adiacente; quando non si usino strisce di contatto (10), può essere effettuato un contatto diretto tra il piatto catodico (3) e quello anodico (9), questa essendo tuttavia una soluzione meno preferita poiché la superficie di contatto risulterebbe più grande, richiedendo così una maggiore forza di serraggio per applicare la stessa pressione; per di più, se si usano il titanio o altri metalli valvola per il piatto anodico (9), il contatto elettrico risulterebbe compromesso nel tempo a causa della crescita di ossido.

Le celle di elettrodepositazione di metallo possono essere del tipo diviso o indiviso, secondo le differenti tecnologie; nelle celle del tipo diviso, quali quelle in accordo con la descrizione dei brevetti US 5,635,051 e 5,958,210, sarebbe più scomodo ottenere un processo di tipo continuo. Nel modo migliore di praticare l'invenzione, la cella è una cella indivisa, nel senso che non vi sono un anolita e un catolita separati, ma piuttosto un singolo elettrolita che fluisce da un comparto all'altro. Tuttavia, un separatore meccanico è necessario per escludere le sferette in accrescimento polarizzate catodicamente dal comparto anodico. Questo si ottiene per mezzo di un diaframma semipermeabile, come illustrato in figura 4.

La figura 4 mostra la sovrapposizione di un diaframma (11) al comparto anodico

della figura 2. Il diaframma (11) è mostrato qui come una guarnizione a faccia completa, che contribuisce alla tenuta esterna periferica, questa caratteristica non essendo tuttavia obbligatoria. I suoi margini sono mostrati come esterni ai fori dei bulloni (2'), ma esso potrebbe anche essere più esteso ed avere fori combacianti per i bulloni. Una delle caratteristiche essenziali del diaframma (11) è che deve essere elettricamente isolante, essendo in contatto sia con l'anodo (6) che con le sferette caricate catodicamente. Un'altra caratteristica essenziale del diaframma (11) è che deve essere provvisto di almeno una regione porosa o forata (12) che consenta la circolazione dell'elettrolita, generalmente in corrispondenza della porzione incassata (5) dell'anodo e quindi con la regione di deposizione del letto ad eruzione. Le perforazioni di questa regione devono essere sufficientemente sottili per escludere anche le più piccole sferette del letto ad eruzione, cosicché esse sono tipicamente dimensionate come più piccole dei minuscoli nuclei metallici alimentati alla cella come materiale di partenza. Il diaframma può anche essere completamente forato o poroso, e non avere alcuna funzione di tenuta. La regione forata (12) del diaframma (11) è la vera parte caratterizzante dello stesso: molti materiali isolanti sono stati sperimentati per il diaframma, ma solo pochi funzionano effettivamente, specialmente per via del fatto che la colonna di sferette metalliche del letto ad eruzione, che in alcuni casi può essere più alta di un metro, esercita un alto carico sul diaframma, provocando così un pesante attrito.

In una realizzazione preferita, il diaframma isolante è semplicemente ottenuto applicando un rivestimento isolante alla superficie dell'anodo (6) affacciata al letto ad eruzione, mentre la reazione anodica ha luogo sulla superficie opposta.

In questo caso, l'anodo (6) deve essere una struttura forata con perforazioni

atte ad impedire alle sferette di entrare nel guscio anodico (200) assicurando al contempo la libera circolazione dell'elettrolita. Il rivestimento isolante è preferibilmente un rivestimento ceramico, come un ossido di metallo valvola (con preferenza per gli ossidi di titanio o zirconio) o il carburo di silicio. I rivestimenti ceramici spruzzati al plasma sono particolarmente preferiti. Secondo una realizzazione alternativa, il rivestimento isolante può essere un rivestimento polimerico, preferibilmente ottenuto a partire da un polimero fluorurato come il PTFE o l'ECTFE (etilen-clorotrifluoroetilene).

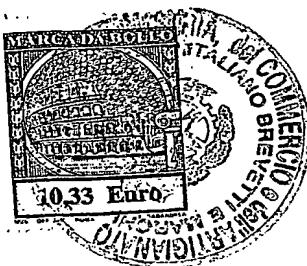
In alcuni casi, il fatto che le perforazioni della regione forata o porosa (12) del diaframma (11) siano più piccole delle più minute sferette alimentate in cella non è del tutto sufficiente ad impedire che un certo quantitativo di metallo passi al comparto anodico per ivi dissolversi. Ciò è normalmente dovuto al fatto che alcune minuscole sferette possono aderire in corrispondenza delle perforazioni e, a causa del gradiente di potenziale, dissolversi parzialmente da una parte mentre crescono dalla parte opposta. Talora una sferetta può addirittura cambiar forma divenendo aciculare per via di questo meccanismo, fino ad essere sottile a sufficienza da passare dalla parte anodica ivi dissolvendosi. In altri casi, l'attrito del letto cadente è così alto che le particelle possono risentire di un effetto di frantumazione. Al meno nel caso della elettrodepositazione del rame, questi fenomeni sono frequentemente osservati. È pertanto conveniente fornire il diaframma isolante (11) di cammini particolarmente tortuosi che prevengano la facile fuoriuscita delle particelle deformate, senza ostacolare eccessivamente la circolazione dell'elettrolita. A questo proposito le tele, particolarmente quelle tessute, sono la cosa più adatta. Il poliestere tessuto soddisfa particolarmente bene i requisiti di esclusione delle sferette, resistenza

all'attrito, proprietà isolanti e costi. I tessuti piani sono adatti allo scopo; i tessuti piani sono caratterizzati dall'avere fili di ordito e fili di trama dello stesso diametro, con il filo di trama che passa alternativamente sopra o sotto ciascun filo di ordito successivo. Questo è illustrato nella parte alta della fig.5; dove il filo di trama è indicato come (13) ed il filo di ordito come (14). In una realizzazione preferita, tuttavia, la tela per il diaframma (11) è tessuta come tessitura olandese inversa, come mostrato nella parte bassa della figura 5, dove i fili di trama (13') hanno diametro maggiore dei fili di ordito (14'), dando luogo così ad un conteggio di maglia di ordito più grande del conteggio di maglia di trama. In una realizzazione preferita, i diametri dei fili di trama e ordito sono tuttavia vicini, il loro rapporto non essendo maggiore di 1.5. Un rapporto particolarmente preferito tra diametro di filo di trama e di filo di ordito è 5:4.

Un altro parametro importante per la tela è il rapporto tra il passo del filo di ordito (vale a dire la distanza media tra due fili di ordito adiacenti) ed il diametro del filo di ordito, che deve essere preferibilmente maggiore di 3.

Lo spessore preferito per un diaframma in tela è compreso tra 0.4 e 0.6 mm.

La fig. 6 mostra l'interno della camera catodica, corrispondente all'incavo delimitato dalla cornice perimetrale (1) del guscio catodico (100) (vedi fig. 1) e dal piatto catodico (3). La camera catodica è il sito ove il letto eruttivo di sferette metalliche (15) è instaurato per mezzo dell'elettrolita circolato attraverso un tubo di erogazione (17). Il tubo di erogazione (17) ha preferibilmente sezione rettangolare e riempie lo spazio tra il piatto catodico (3) e il diaframma (11), in modo da poter anche agire da elemento strutturale di rinforzo. Poiché in questo caso il tubo di erogazione risente in parte della pressione di serraggio della cella, esso sarà fatto preferibilmente di un materiale meccanicamente robusto



DE NORA / ATTRODI S.p.A.

resistente alla corrosione, come acciaio inossidabile o titanio. Le due superfici principali del tubo di erogazione che contattano il piatto catodico (3) ed il diaframma (11) dovrebbero preferibilmente essere ricoperte con un materiale isolante, come una pellicola, ad esempio di PTFE o altra pellicola polimerica. Ad esempio, una pellicola di PTFE può essere applicata per spruzzatura e indurimento termico. Nastri isolanti come ad esempio nastri di schiuma possono anche essere vantaggiosamente utilizzati. In una realizzazione preferita, non mostrata in figura, il tubo di erogazione (17) è provvisto di un'entrata a sezione allargata, ad esempio di larghezza equivalente a due volte l'ampiezza del tubo. In una realizzazione maggiormente preferita, la parte inferiore del tubo di erogazione (17) è provvista di elementi a freccia (18), che migliorano di molto la circolazione nel letto ad eruzione. L'angolo delle frecce rispetto all'orizzontale dovrebbe preferibilmente essere compreso tra 60 e 80°, preferendosi i valori attorno a 70°.

In figura, è mostrati come le sferette (15) si muovano verso l'alto nel tubo di erogazione (17), ne escano e formino due anelli (15'), uno su ciascun lato dello stesso, procedendo quindi verso il basso nella regione di caduta (16). Ciò avviene quando il tubo di erogazione (17) è posizionato al centro della camera catodica, ma potrebbe anche essere possibile posizionare il tubo di erogazione (17) vicino ad una parete laterale della camera catodica, cosicché il movimento delle sferette (15) traccerebbe un singolo anello. In un'altra realizzazione, la camera catodica è provvista di una molteplicità di tubi di erogazione (17) paralleli, in modo che si formi una molteplicità di anelli di sferette (15'). Per semplicità, solo il caso di un singolo tubo centrale di erogazione sarà discusso nel seguito.

L'elettrolita è alimentato al tubo di erogazione (17) mediante un ugello (19), montato su un supporto (20) collegato al circuito di pompaggio (non mostrato). In una realizzazione dell'invenzione, l'ugello (19) ha una sezione superiore porosa (21) che permette il passaggio dell'elettrolita ma non delle sferette (15). In tal modo, quando avvengono fermate programmate ovvero impreviste, si impedisce alle sferette (15) di cadere all'interno dell'ugello occludendolo, ed ostacolando così la ripresa dell'azione di eruzione.

Altri elementi opzionali includono un deflettore (22) in cima al tubo di erogazione (17), utilizzato per limitare l'altezza del letto eruttivo, uno sbarramento di ritenuta (23) collegato ad un sistema di troppopieno con un recipiente di raccolta del prodotto (non mostrato), che provvede alla rimozione di una frazione di sferette per permettere l'esercizio in continuo della cella, un tubo di drenaggio dell'elettrolita ed un elemento di separazione a T, che permette lo scarico di sferette metalliche alimentando elettrolita nel tratto orizzontale.

Il sistema di troppopieno a valle dello sbarramento di ritenuta (23) comprende opzionalmente un recipiente con fondo conico dove vengono raccolte le sferette, come risulterà ovvio agli esperti del settore. Un sistema di troppopieno di elettrolita, non mostrato, è anche normalmente provvisto come ovvio ad un esperto del settore.

Gli angoli inferiori della cella potrebbero essere opzionalmente forniti di componenti triangolari, per esempio coni di plastica come noto nella tecnica, per facilitare la circolazione naturale delle sferette. Tuttavia si è trovato che in assenza di tali coni, alcune sferette tendono a fermarsi nelle regioni degli angoli inferiori della cella dell'invenzione dando luogo a coni autoformanti (15"), che in

condizioni stazionarie possono operare altrettanto efficacemente dei coni artificiali. La formazione naturale dei coni è assistita dal corretto dimensionamento degli elementi a freccia (18), ed ha il grosso vantaggio che i coni possono formarsi naturalmente cambiando la loro forma ogni volta che per qualsiasi ragione venga variata la portata.

Le due seguenti figure mostrano realizzazioni preferite alternative di alcuni elementi mostrati in fig. 6.

La fig. 7 in particolare mostra una realizzazione preferita dell'ugello (19), che in questo caso è disegnato come un doppio ugello, comprendente una porzione interna definita da un condotto interno (27) che si estende in prossimità dell'entrata del tubo di erogazione (17), ed una porzione esterna delimitata da un condotto esterno (26) posizionato alla base della cella. In fig. 7, il condotto interno (27) si estende all'interno del tubo di erogazione (17), ma esso può raggiungere appena la quota del tubo di erogazione o addirittura rimanere al di sotto della stessa. Il condotto esterno (26) è mostrato come inserito nell'elemento di supporto (20), ma esso può essere collegato al fondo della cella secondo diversi altri arrangiamenti come ovvio ad un esperto del settore.

In fig. 8 è mostrato come il deflettore (22) in cima al tubo di erogazione (17) può vantaggiosamente essere un elemento a tettoia, tuttavia altre forme sono possibili. In una realizzazione preferita, il deflettore a tettoia (22) è provvisto di fori che impediscono il passaggio delle sferette ma consentono il passaggio libero di elettrolita, interferendo così assai meno con la circolazione dell'elettrolita. La fig. 8 mostra anche lo sbarramento di ritenuta (23) con il relativo foro (29) all'entrata del sistema di troppopieno delle sferette.

La fig. 9 è una sezione superiore della cella, in corrispondenza di una altezza

arbitraria all'interno della regione di letto ad eruzione. Il guscio catodico, delimitato dalla cornice periferica (1) e dal piatto catodico (3), è riempito nella porzione centrale dal tubo di erogazione (17), provvisto di elementi isolanti (31) quali pellicole o nastri di schiuma; nel guscio anodico, la lamina anodica (4) e l'anodo (6) sono collegati per mezzo di protuberanze conduttrive (7), di cui una sola è mostrata per semplicità. I due gusci sono divisi dal diaframma (11), optionalmente provvisto di una maschera isolante protettiva (30) in corrispondenza dei margini esterni dell'anodo (6) e dei bordi verticali del tubo di erogazione (17).

La fig. 10 è una vista laterale della cella dell'invenzione che illustra la circolazione dell'elettrolita. L'elettrolita contenente ioni metallici è alimentato nella parte inferiore del guscio catodico (100) attraverso l'ugello ed il tubo di erogazione (non mostrati), ed una corrente di esso entra nel guscio anodico (200) in corrispondenza della regione forata o porosa del diaframma (11), mentre la maggior parte di esso è utilizzata per instaurare il letto ad eruzione all'interno del guscio catodico (100). L'elettrolita è quindi scaricato dalla parte superiore di entrambi i gusci e ricircolato.

L'invenzione può essere praticata, secondo una realizzazione meno preferita, anche con circolazione anodica e catodica separate in un arrangiamento di elementi impilati ove il piatto anodico di ogni cella, con l'ovvia eccezione della cella terminale, è messo a contatto con il piatto catodico della cella adiacente. Preferibilmente, ogni elemento singolo di cella è costruito, per imbullonamento o altra forma di serraggio di ogni guscio anodico con il corrispettivo guscio catodico, prima di impilare gli elementi. Preferibilmente, i singoli elementi di cella sono impilati interponendo strisce di contatto tra di essi. Le strisce di



DE NORA S.p.A.

contatto sono preferibilmente saldate ai piatti anodici. Nel caso di circolazioni anodica e catodica separate, gli elementi di cella possono non includere un diaframma semipermeabile, essendo sufficiente un mezzo scambiatore di ioni quale una membrana a scambio ionico. In questo caso, si può ancora trarre vantaggio dall'impilamento di cella in termini di produttività per unità di volume e per unità di superficie di impianto; questa realizzazione è tuttavia meno preferita essendo più complesso instaurare un processo in continuo con anolita e catolita separati, ciascuno dei quali richiede il controllo ed il ripristino della concentrazione di ioni.

La descrizione di cui sopra non sarà intesa come limitante l'invenzione, che può essere praticata secondo differenti realizzazioni senza discostarsene dagli scopi, e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda, la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non sono intese ad escludere la presenza di altri elementi o componenti aggiuntivi.

RIVENDICAZIONI:

1. Un elemento di cella di un arrangiamento di celle impilate per la elettrodepositazione di metallo da soluzioni di ioni metallici, comprendente un guscio anodico ed un guscio catodico separati da un diaframma isolante, il guscio anodico delimitato da un piatto anodico provvisto di almeno una protuberanza conduttiva per trasmettere corrente elettrica continua ad un anodo, il guscio catodico delimitato da un piatto catodico e provvisto di almeno un tubo di erogazione atto ad instaurare un letto eruttivo di sferette metalliche, detto diaframma essendo provvisto di perforazioni in corrispondenza di detto letto eruttivo di sferette metalliche che permette la libera circolazione di elettrolita impedendo al contempo il passaggio di dette sferette metalliche dal comparto catodico al comparto anodico.
2. L'elemento di cella della rivendicazione 1 ove detta almeno una protuberanza conduttiva è a forma di costola.
3. L'elemento di cella della rivendicazione 2 ove dette costole hanno una prima superficie principale cui detto anodo è fissato, ed una seconda superficie principale provvista di una striscia di contatto, detta striscia di contatto essendo saldata a detto piatto anodico.
4. L'elemento di cella delle rivendicazioni 2 o 3 ove detto guscio anodico comprende inoltre separatori a forma di costola.
5. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto guscio catodico è costruito a partire da un arrangiamento di barre.
6. L'elemento di cella della rivendicazione 5 ove dette barre hanno forma rettangolare.
7. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto guscio

catodico comprende almeno una finestra di ispezione.

8. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto guscio anodico e detto guscio catodico comprendono regioni piane periferiche quali cornici o flange per fissare detto guscio anodico a detto guscio catodico.

9. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto guscio anodico è fatto di titanio o di una sua lega, e detto guscio catodico è fatto di acciaio inossidabile, nickel o titanio.

10. L'elemento di cella della rivendicazione 9 ove detto anodo è una struttura di titanio provvista di fori rivestita con metalli nobili ovvero ossidi di metalli nobili su almeno una superficie.

11. L'elemento di cella delle rivendicazioni 9 o 10 ove detto guscio anodico è messo a contatto con il guscio catodico dell'elemento di cella adiacente dell'arrangiamento di celle con almeno una striscia bimetallica interposta tra di essi.

12. L'elemento di cella della rivendicazione 11 ove detta almeno una striscia bimetallica è saldata ad almeno uno dei gusci catodico e anodico.

13. L'elemento di cella della rivendicazione 12 ove detta almeno una striscia bimetallica è saldata a detto guscio anodico in corrispondenza di detta almeno una protuberanza conduttiva.

14. L'elemento di cella della rivendicazione 13 ove detta almeno una striscia bimetallica e detta almeno una protuberanza conduttiva sono saldate a detto guscio anodico in un unico stadio.

15. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto diaframma isolante forma una guarnizione a faccia completa che contribuisce alla tenuta idraulica tra detto guscio anodico e detto guscio catodico almeno nella parte

periferica degli stessi.

16. L'elemento di cella della rivendicazione 15 ove detto diaframma isolante è provvisto di una maschera isolante addizionale in corrispondenza delle regioni che contattano i margini esterni di detto anodo e/o i bordi verticali di detto almeno un tubo di erogazione.
17. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto diaframma isolante è fatto da una tela tessuta.
18. L'elemento di cella della rivendicazione 17 ove detta tela è tessuta come tessuto piano o come tessitura olandese inversa.
19. L'elemento di cella della rivendicazione 18 ove detta tela ha un rapporto tra il diametro del filo di trama ed il diametro del filo di ordito compreso tra 1.15 e 1.5.
20. L'elemento di cella della rivendicazione 19 ove detta tela ha un rapporto tra il diametro del filo di trama ed il diametro del filo di ordito di circa 5:4.
21. L'elemento di cella delle rivendicazioni da 17 a 20 ove il rapporto tra passo del filo di ordito e diametro del filo di ordito è maggiore di 3.
22. L'elemento di cella delle rivendicazioni da 17 a 21 ove detta tela tessuta ha uno spessore compreso tra 0.4 e 0.6 mm.
23. L'elemento di cella delle rivendicazioni da 17 a 22 ove detta tela è una tela di poliestere.
24. L'elemento di cella della rivendicazione 10 ove detto diaframma isolante è ottenuto per applicazione di un rivestimento isolante alla superficie di detto anodo di titanio provvisto di fori opposta a detta superficie rivestita con metalli nobili ovvero ossidi di metalli nobili.
25. L'elemento di cella della rivendicazione 24 ove detto rivestimento



DE NORA ELETRODI S.p.A.

isolante è un rivestimento ceramico.

26. L'elemento di cella della rivendicazione 25 ove detto rivestimento ceramico è scelto dal gruppo costituito dai metalli e dal carburo di silicio.
27. L'elemento di cella della rivendicazione 26 ove detto rivestimento ceramico è applicato per spruzzatura al plasma.
28. L'elemento di cella della rivendicazione 24 ove detto rivestimento isolante comprende un materiale polimerico fluorurato.
29. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto almeno un tubo di erogazione è un tubo di forma rettangolare.
30. L'elemento di cella della rivendicazione 29 ove detto tubo di forma rettangolare è fatto di un metallo resistente alla corrosione, preferibilmente acciaio inossidabile o titanio.
31. L'elemento di cella della rivendicazione 30 ove detto tubo metallico di forma rettangolare è provvisto di una pellicola esterna isolante e/o di nastro di schiuma almeno sulle due superfici principali parallele a detto piatto anodico e a detto piatto catodico.
32. L'elemento di cella delle rivendicazioni da 29 a 31 ove la profondità di detto tubo di forma rettangolare è equivalente alla distanza tra detto piatto catodico che delimita detto guscio catodico e detto diaframma.
33. L'elemento di cella delle rivendicazioni da 29 a 32 ove il fondo di detto almeno un tubo di erogazione è provvista di una entrata a sezione allargata rispetto all'ampiezza del tubo.
34. L'elemento di cella delle rivendicazioni da 29 a 33 ove detto almeno un tubo di erogazione è provvisto di elementi a forma di freccia posizionati sulla parte inferiore, il cui angolo con l'orizzontale è compreso tra 60 e 80° e

preferibilmente equivalente a circa 70°.

35. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti ove detto almeno un tubo di erogazione comprende una base provvista di almeno un ugello per alimentare l'elettrolita e generare in tal modo un movimento capace di instaurare detto letto ad eruzione di sferette metalliche.

36. L'elemento di cella della rivendicazione 35 ove detto almeno un ugello è un doppio ugello comprendente una parte esterna posizionata alla base della cella ed una parte interna che si estende vicino o all'interno dell'entrata di detto almeno un tubo di erogazione.

37. L'elemento di cella delle rivendicazioni 35 o 36 ove detta parte interna del doppio ugello è provvista di perforazioni che consentono il passaggio di elettrolita ed impediscono il passaggio di dette sferette metalliche.

38. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti comprendente inoltre almeno un deflettore posizionato sopra la cima di detto almeno un tubo di erogazione adatto a controllare l'altezza di detto letto ad eruzione.

39. L'elemento di cella della rivendicazione 38 ove detto almeno un deflettore è generalmente a forma di tettoia.

40. L'elemento di cella delle rivendicazioni 38 o 39 ove detto almeno un deflettore è provvisto di fori che consentono il libero passaggio di elettrolita ed impediscono il passaggio di dette sferette metalliche.

41. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti provvisto inoltre di un sistema di troppopieno delle sferette comprendente almeno uno sbarramento di ritenuta posizionato ad un'altezza adiacente alla cima di detto almeno un tubo di erogazione ed un serbatoio per raccogliere le sferette traboccate.

42. L'elemento di cella della rivendicazione 41 ove detto recipiente è

provvisto di mezzi per scaricare dette sferette traboccate dal fondo.

43. L'elemento di cella delle rivendicazioni 41 o 42 ove detto serbatoio ha un fondo di forma conica.

44. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti comprendente inoltre un tubo di drenaggio dell'elettrolita provvisto di un elemento filtrante che consente lo scarico dell'elettrolita dalla cella al contempo prevenendo lo scarico di dette sferette metalliche.

45. L'elemento di cella delle rivendicazioni precedenti comprendente inoltre un apparato di drenaggio di sferette per scaricare dette sferette metalliche da esso provvisto di un tubo di drenaggio e di un elemento di separazione a T alimentato con elettrolita nel suo tratto orizzontale.

46. Un arrangiamento di elementi di cella di elettrodepositazione impilati ciascuno comprendente un guscio anodico delimitato da un piatto anodico ed un guscio catodico delimitato da un piatto catodico e comprendente un tubo di erogazione che instaura un letto ad eruzione di sferette metalliche, detto piatto anodico posto a contatto del piatto catodico della cella adiacente dell'arrangiamento.

47. L'arrangiamento della rivendicazione 46 ove detto piatto anodico è posto a contatto detto piatto catodico di detta cella adiacente per mezzo di una striscia di contatto bimetallica.

48. L'arrangiamento delle rivendicazioni 46 o 47 ove detto guscio anodico e detto guscio catodico di ciascun elemento di cella sono reciprocamente fissati prima di impilare gli elementi di cella.

49. L'arrangiamento delle rivendicazioni da 46 a 48 ove gli elementi di cella sono elementi di cella delle rivendicazioni da 1 a 45.

50. Un metodo per la elettrodepositazione di un metallo che comprende alimentare sferette metalliche al comparto catodico di un elemento di cella delle rivendicazioni da 1 a 45, mettere dette sferette in contatto elettrico con detto piatto catodico, e coinvolgere dette sferette soggette a potenziale catodico in un letto ad eruzione sotto l'azione di un elettrolita contenente ioni metallici alimentato attraverso detto almeno un tubo di erogazione.

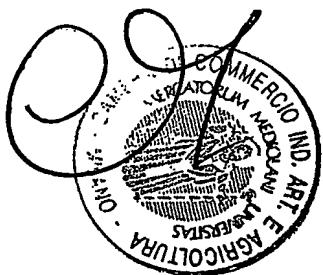
51. Il metodo della rivendicazione 50 ove detto letto ad eruzione è formato da almeno un anello generalmente rettangolare riempito di sferette disposto su un lato di detto almeno un tubo di erogazione.

52. Il metodo della rivendicazione 50 ove detto letto ad eruzione è formato da due anelli generalmente rettangolari riempiti di sferette disposti sui lati opposti di detto almeno un tubo di erogazione.

53. Il metodo delle rivendicazioni 51 o 52 ove detti due anelli generalmente rettangolari riempiti di sferette consentono l'autoformazione di coni di sferette in movimento che riempiono gli angoli inferiori di detto guscio catodico e permettono la formazione naturale di canali di flusso di sferette nell'intercapedine verticale sotto la base di detto almeno un tubo di erogazione.

54. Il metodo delle rivendicazioni da 50 a 53 ove detto metallo da elettrodepositare è scelto dal gruppo costituito da rame, stagno, manganese, zinco, nickel, cromo e cobalto.

55. Un elemento di cella di un arrangiamento di celle impilate per la elettrodepositazione di metallo che comprende gli elementi distintivi della descrizione e delle figure.



DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente

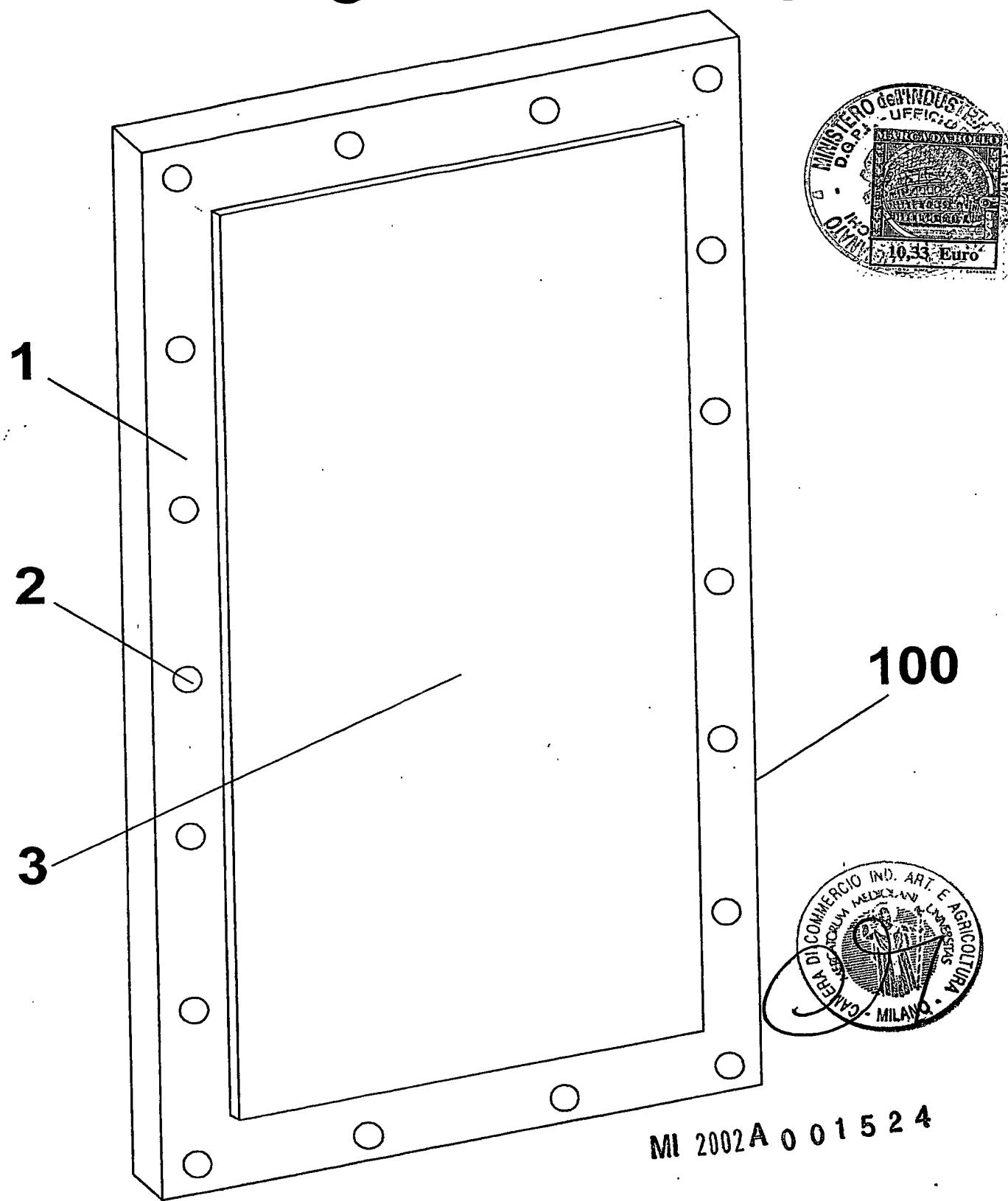


Fig. 1

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente



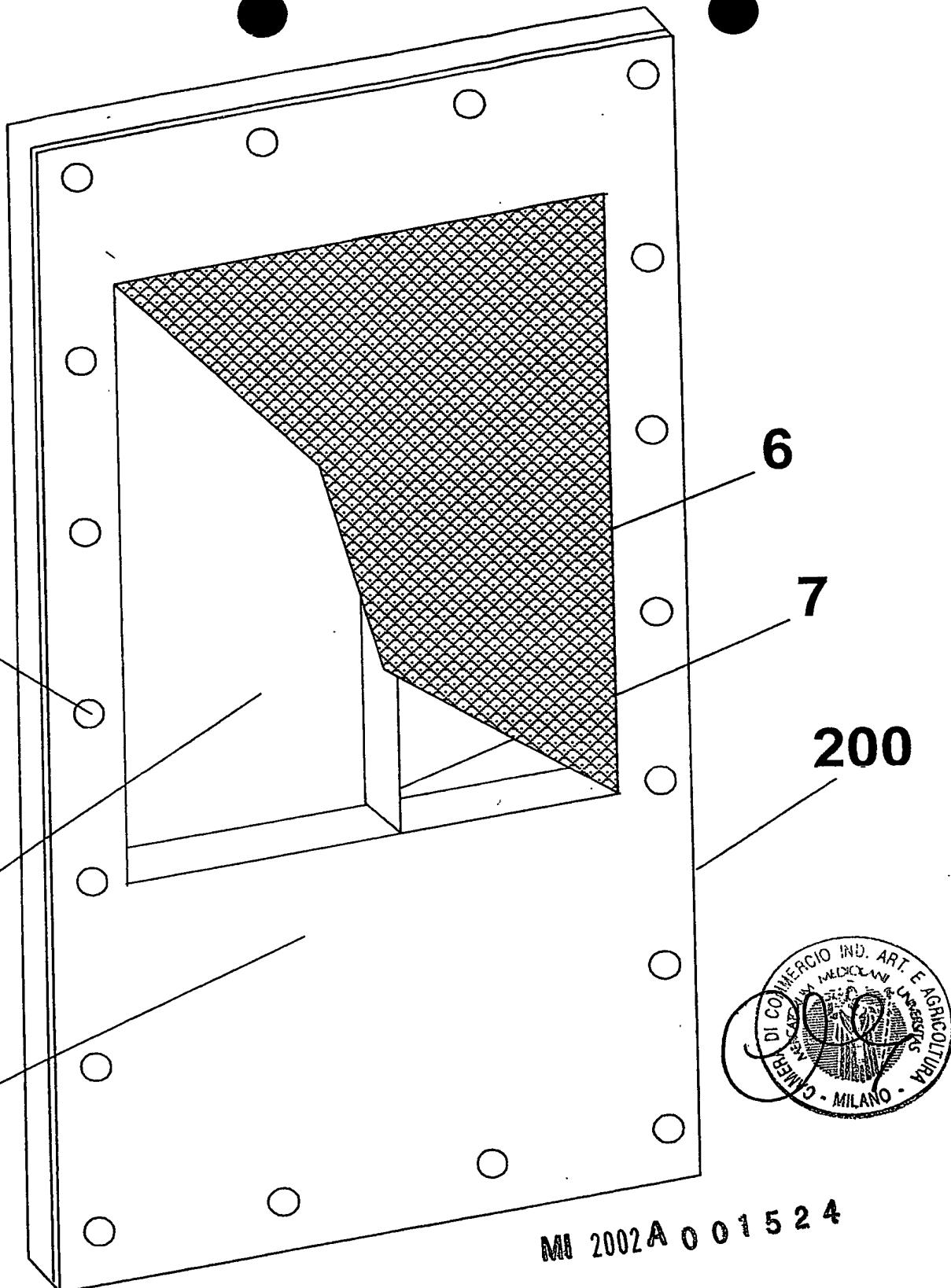


Fig. 2

DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente



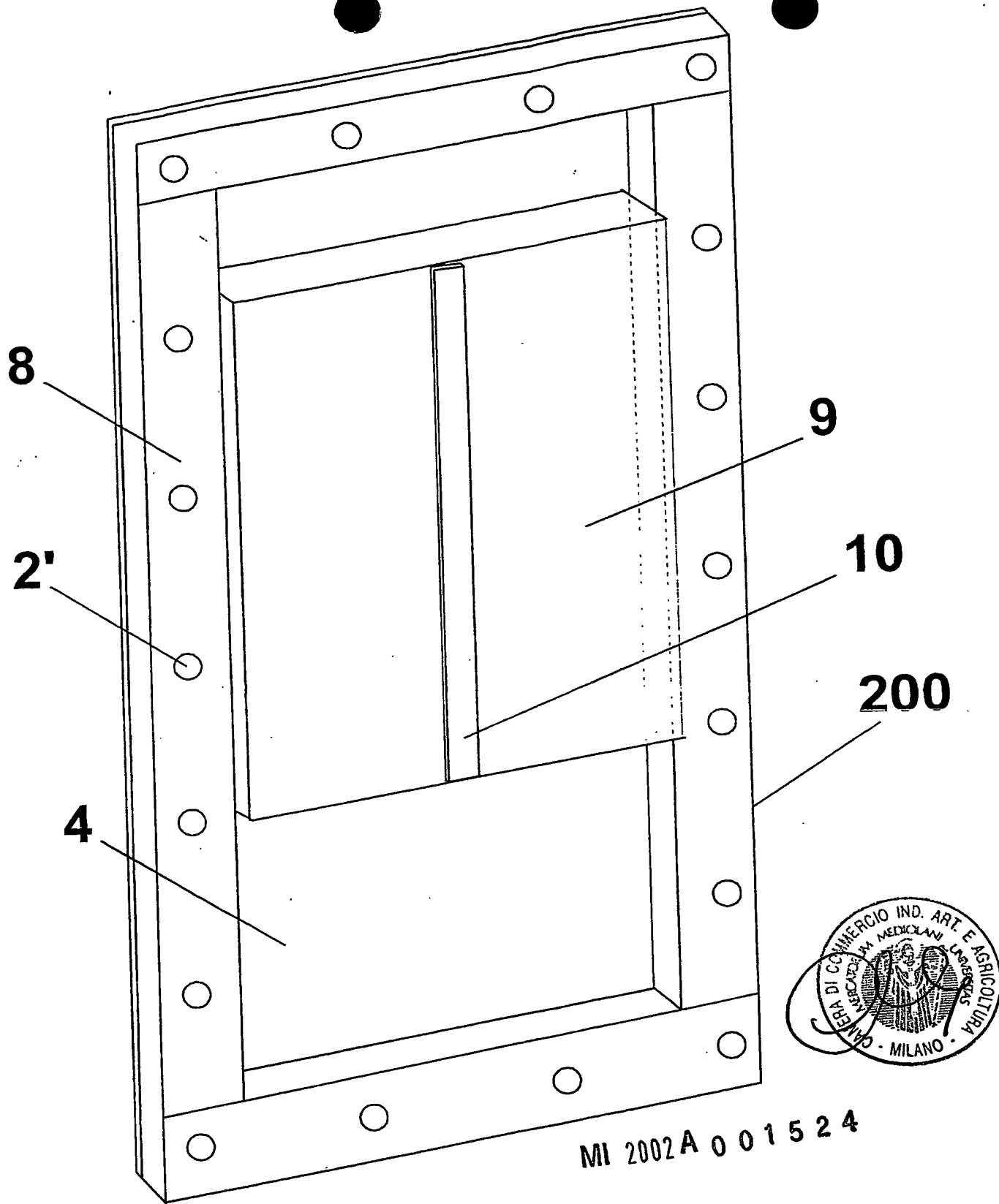


Fig. 3

DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente



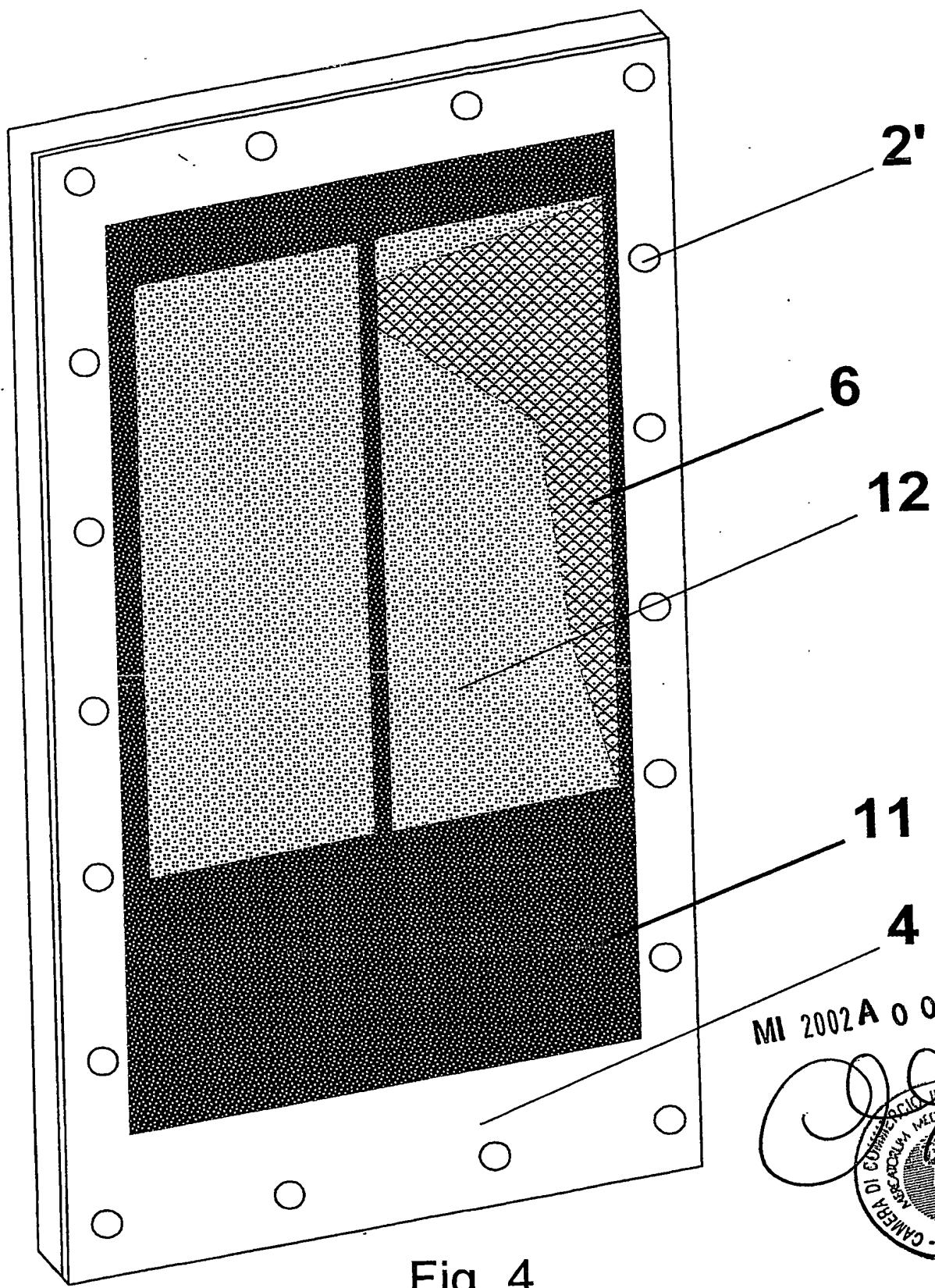
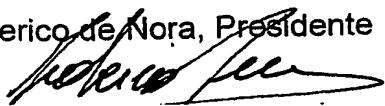


Fig. 4

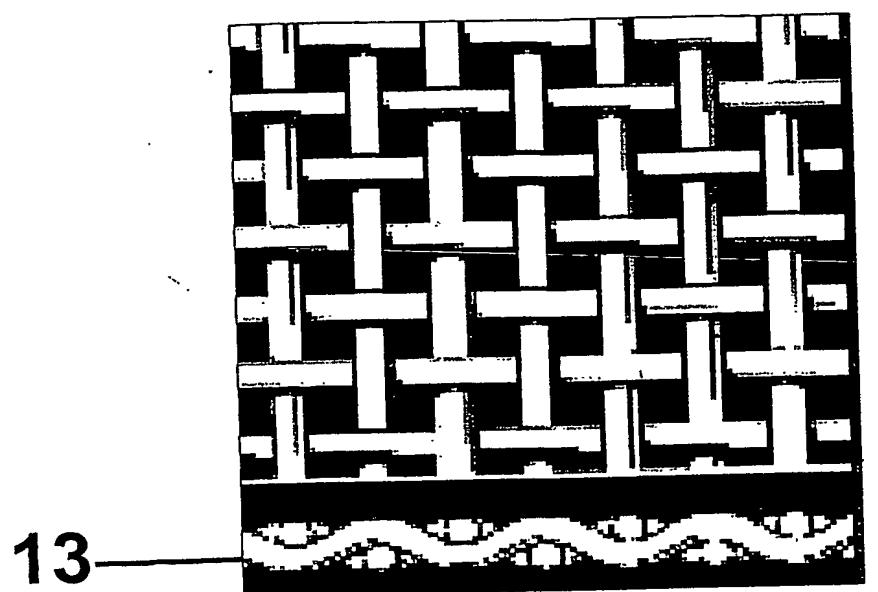
DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente

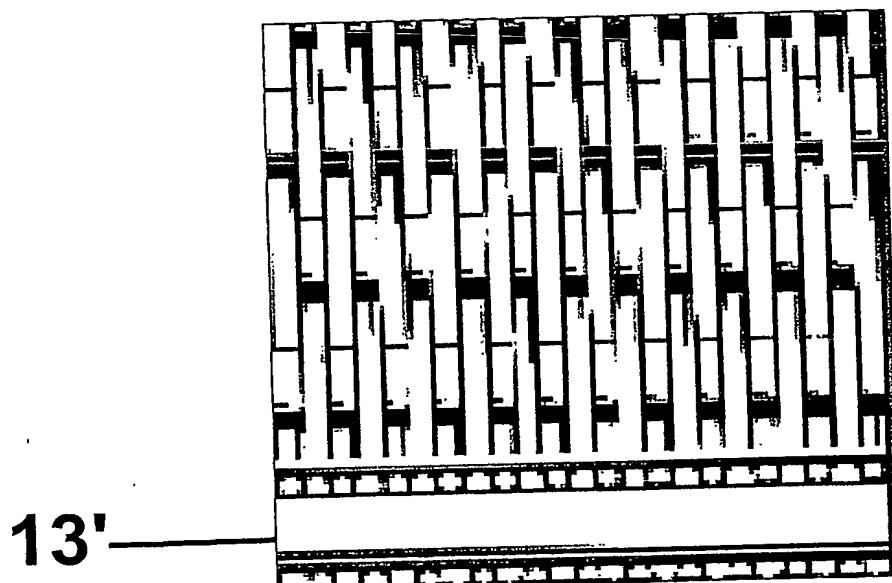


MI 2002 A 001524





14



14'

MI 2002 A 001524

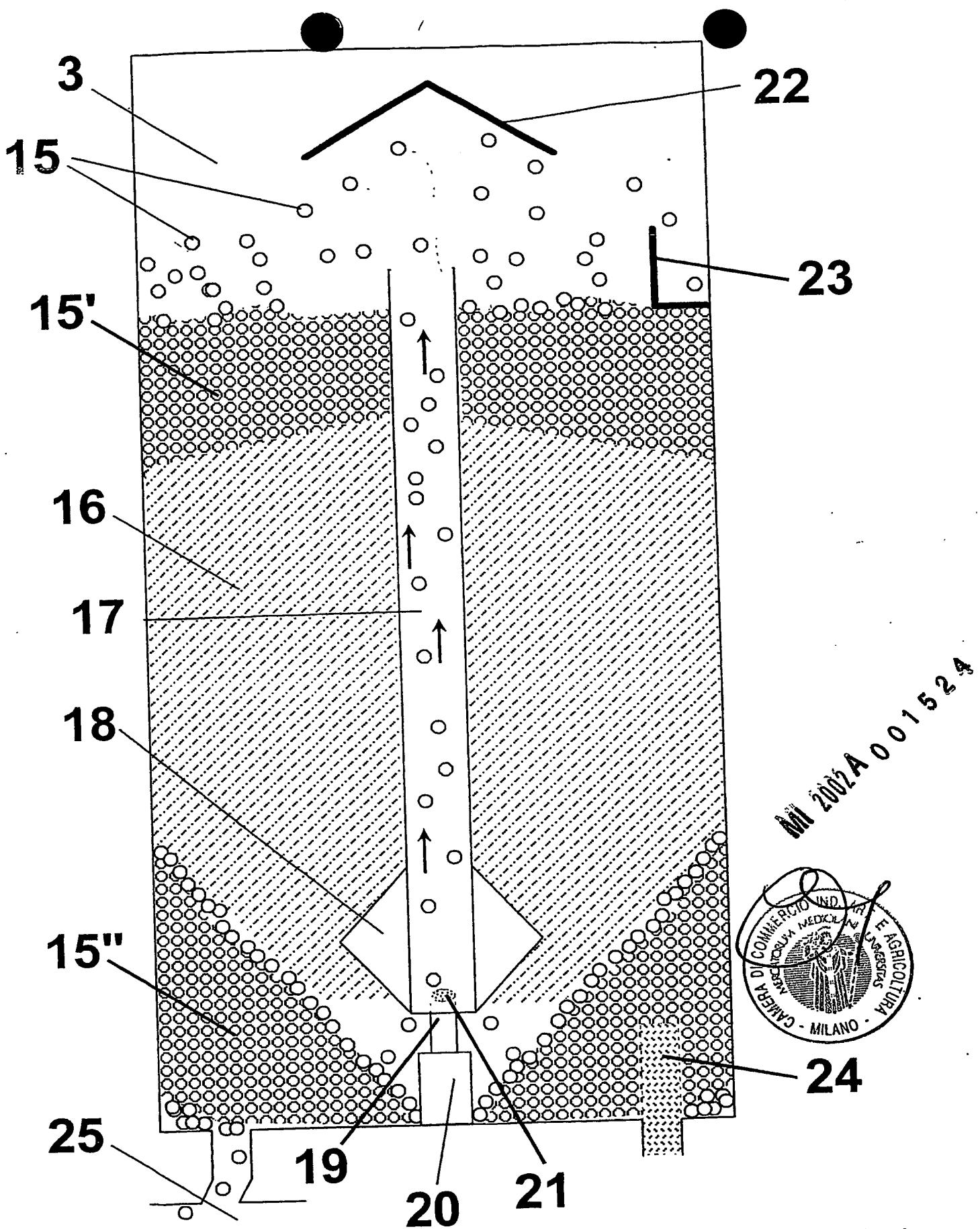


Fig. 5

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Federico de Nora'.



DE NORA ELETTRONI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente



Fig. 6

Federico de Nora

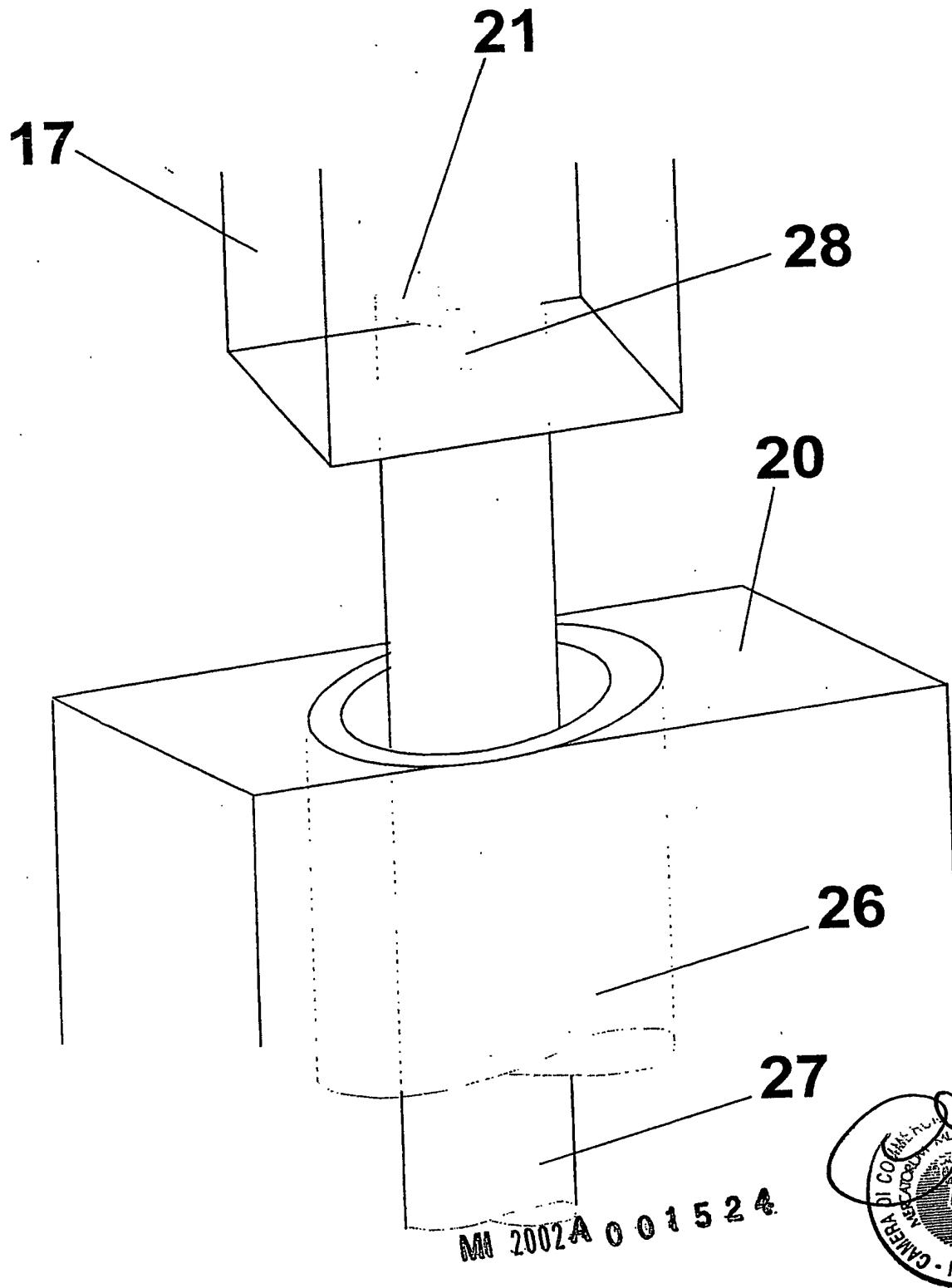


Fig. 7

DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Federico de Nora Presidente



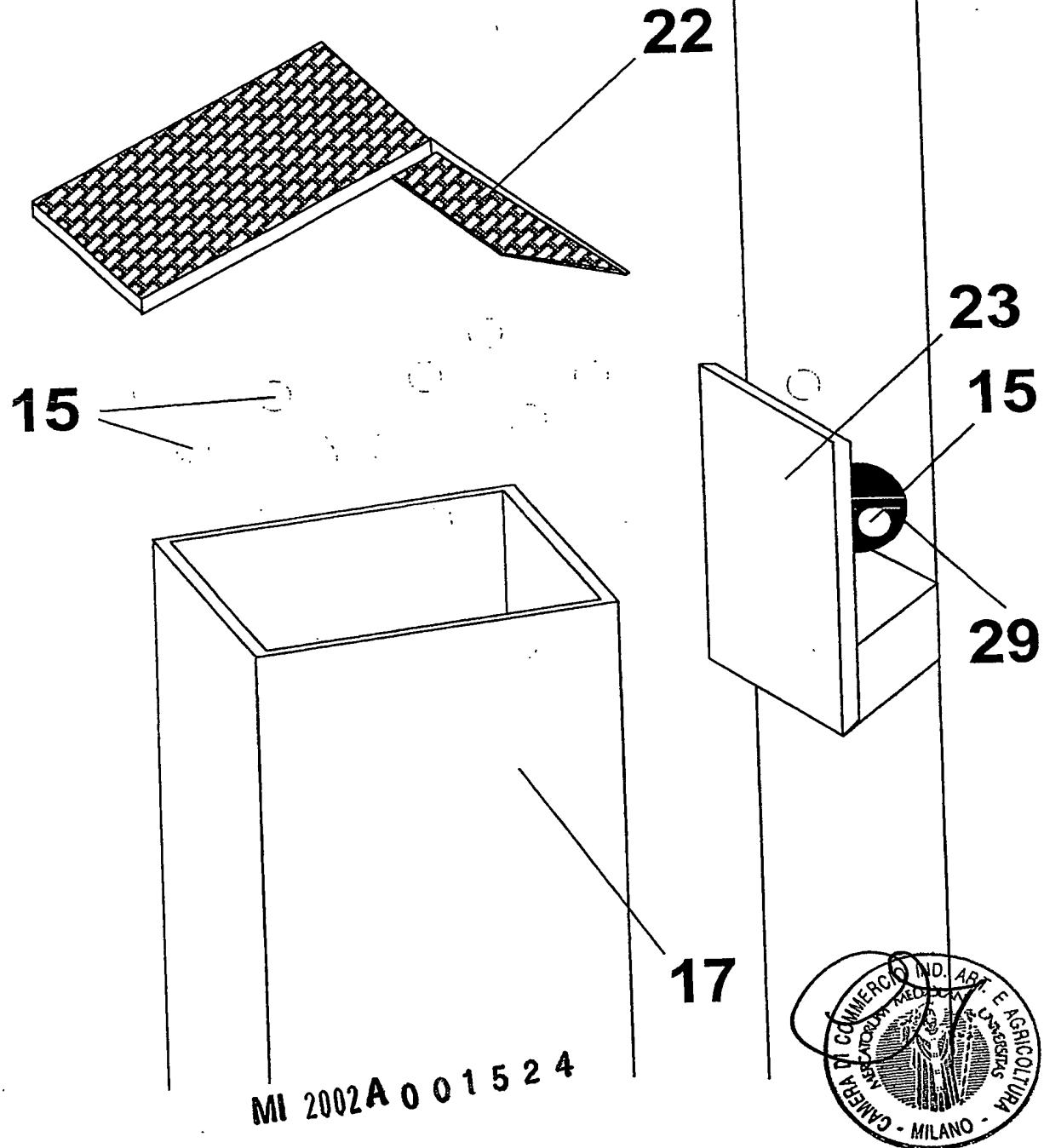
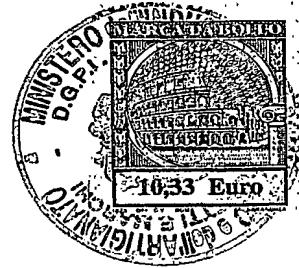
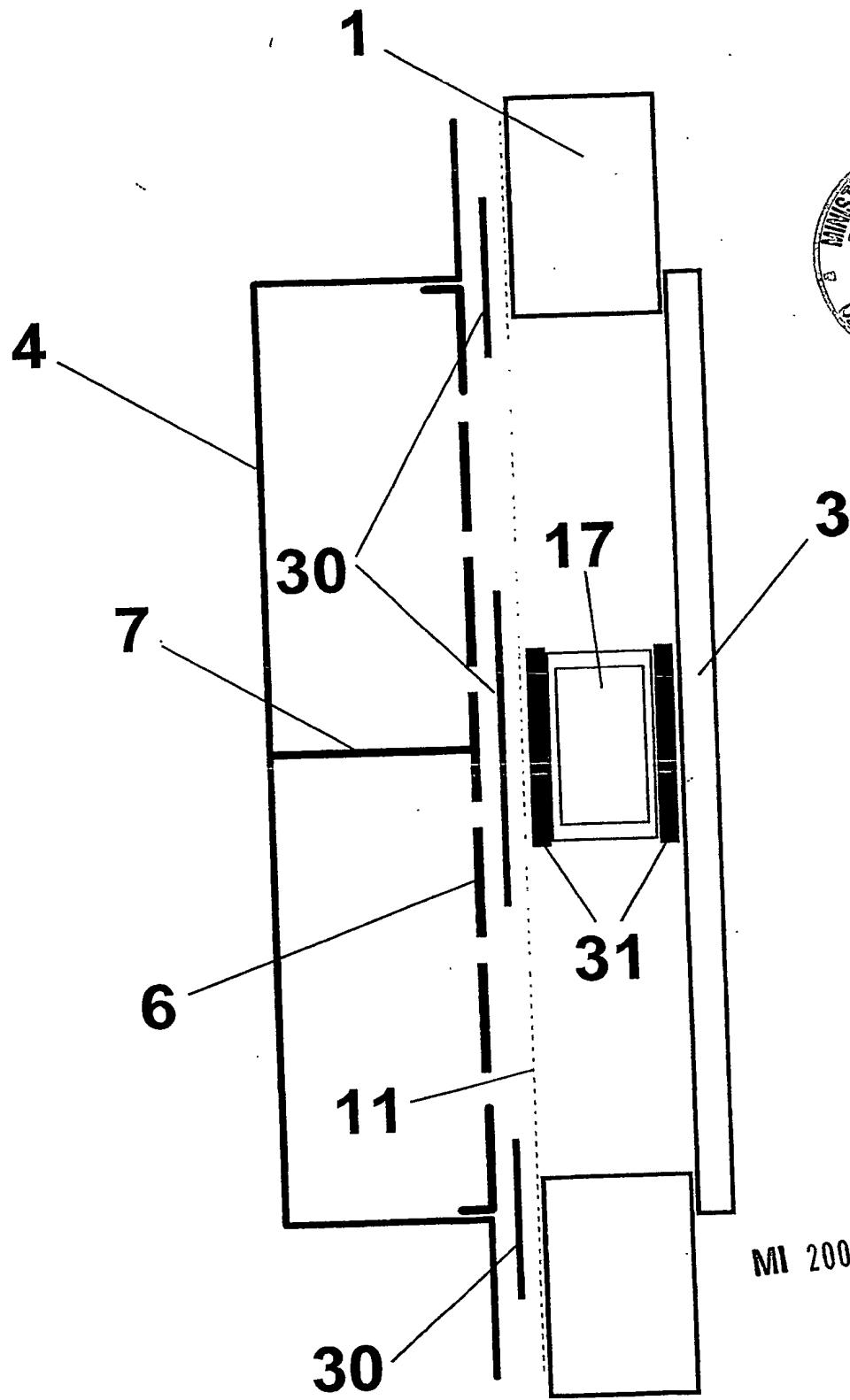


Fig. 8

DE NORA ELETTRODI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente



MI 2002 A 001524



Fig. 9

DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Federico de Nora Presidente

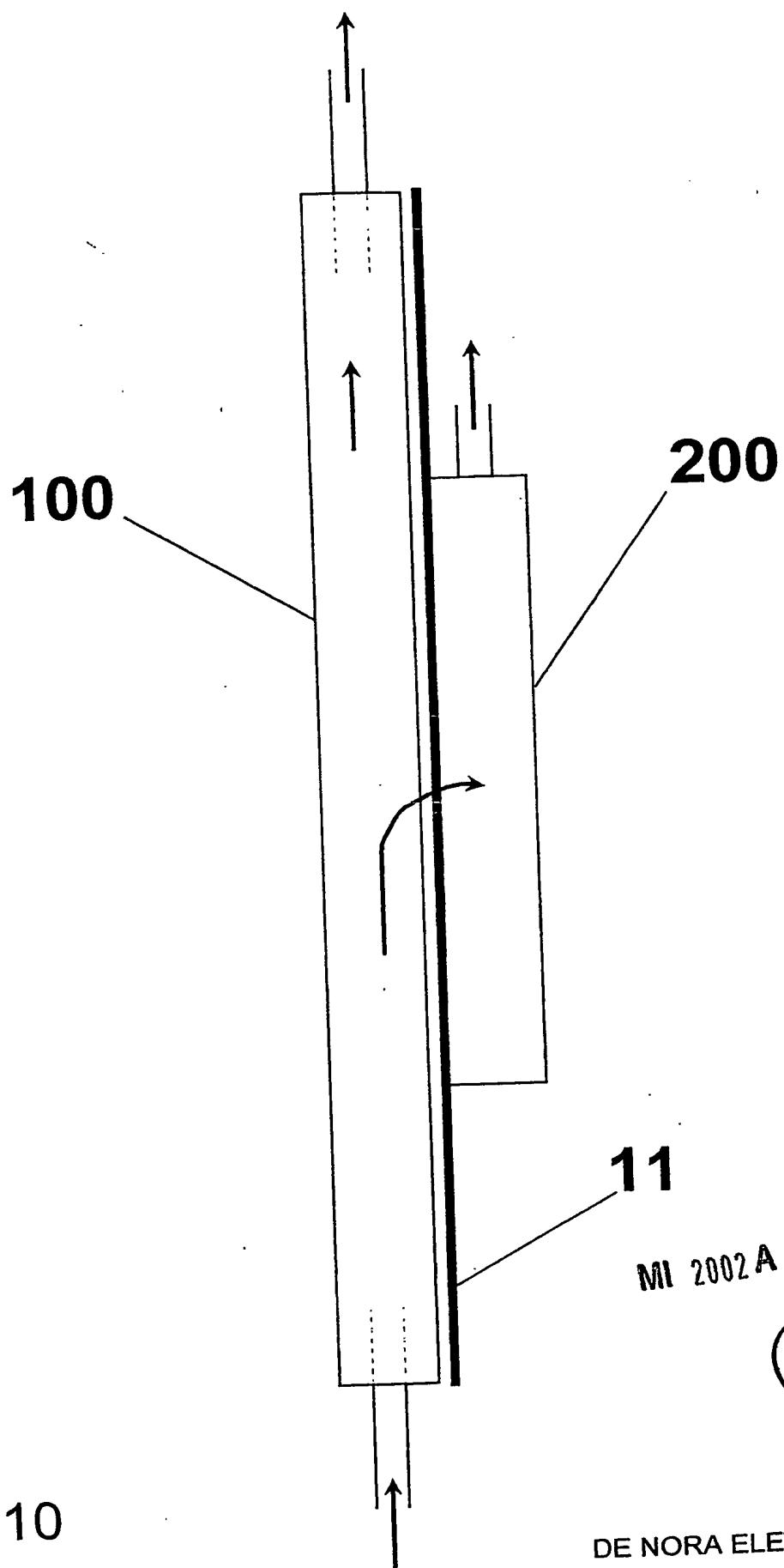


Fig. 10

DE NORA ELETTRIDI S.p.A.

Federico de Nora, Presidente